

## Cathodic active mass for lithium rechargeable battery

**Patent number:** EP0993057

**Publication date:** 2000-04-12

**Inventor:** LECERF ANDRE (FR); PERES JEAN-PAUL (FR); BIENSAN PHILIPPE (FR)

**Applicant:** CIT ALCATEL (FR)

**Classification:**

- **international:** H01M4/48; H01M4/52

- **european:** H01M4/52B2

**Application number:** EP19990402287 19990920

**Priority number(s):** FR19980012289 19981001

**Also published as:**

US6274272 (B1)

JP2000113890 (A)

FR2784233 (A1)

**Cited documents:**

EP0744780

### Abstract of EP0993057

Cathodic active material for lithium rechargeable electrochemical generator comprises lithiated nickel oxide substituted with three elements comprising at least cobalt and aluminum and having a monoclinic crystalline structure and a general formula:  $\text{LiLNi(1-C-A-M)CoCaAlAMgM O}_2$  with L is 0.05-1.03, C is 0.05-0.20, A is 0.11-0.20, M is 0.01-0.05 and C/A  $\geq 0.60$ .

An Independent claim is also included for a process of manufacturing the above material.



$$0,05 \leq L \leq 1,03$$

$$0,05 \leq C \leq 0,20$$

$$0,11 \leq A \leq 0,20$$

$$0,01 \leq M \leq 0,05$$

$$C/A \geq 0,60$$

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 993 057 A1

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

12.04.2000 Bulletin 2000/15

(51) Int Cl<sup>7</sup>: H01M 4/48, H01M 4/52

(21) Numéro de dépôt: 99402287.9

(22) Date de dépôt: 20.09.1999

(84) Etats contractants désignés:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE

Etats d'extension désignés:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: 01.10.1998 FR 9812289

(71) Demandeur: ALCATEL  
75008 Paris (FR)

(72) Inventeurs:

- Peres, Jean-Paul  
33700 Mérignac (FR)

- Lecerf, André  
35740 Pace (FR)
- Biensan, Philippe  
33360 Carignan (FR)

(74) Mandataire: Laroche, Danièle et al  
COMPAGNIE FINANCIERE ALCATEL  
Dépt. Propriété Industrielle,  
30, avenue Kléber  
75116 Paris (FR)

### (54) Matière active cathodique pour générateur électrochimique rechargeable au lithium

(57) La présente invention a pour objet une matière active cathodique pour générateur électrochimique au lithium qui est un oxyde de nickel lithié substitué par trois éléments comprenant au moins le cobalt et l'aluminium. La matière active a une structure cristalline monoclinique et une formule générale qui est la suivante :

0,11 ≤ A ≤ 0,20

0,01 ≤ M ≤ 0,05

et



C/A ≥ 0,60

avec :

0,05 ≤ L ≤ 1,03

0,05 ≤ C ≤ 0,20

EP 0 993 057 A1

Av 4

**Description**

- [0001] La présente invention concerne une matière active cathodique pour générateur électrochimique rechargeable au lithium. Elle concerne aussi un procédé de fabrication de cette matière active. Elle s'étend en outre à l'électrode positive et au générateur électrochimique la contenant.
- [0002] Les oxydes lithiés de métaux de transition sont connus comme matière active cathodique utilisable dans les générateurs au lithium, plus particulièrement  $\text{LiNiO}_2$  et  $\text{LiCoO}_2$ . Le cobalt est un métal coûteux dont l'approvisionnement peut poser des problèmes. On s'attache donc plutôt à améliorer les caractéristiques de la matière active cathodique  $\text{LiNiO}_2$ .
- [0003] D'une part la matière active  $\text{LiNiO}_2$  possède une forte instabilité thermique ce qui présente un risque important pour la sécurité de l'utilisateur. Une solution pour stabiliser la matière active est proposée par le document EP-0 782 206 qui décrit une matière active cathodique basé sur  $\text{LiNiO}_2$  substitué par Al et éventuellement Co et/ou Mn. Mais ce matériau possède une capacité peu élevée.
- [0004] D'autre part la matière active  $\text{LiNiO}_2$  offre des performances insuffisantes notamment en décharge à régime rapide ou à haute température. Le document EP-0 744 780 propose de substituer  $\text{LiNiO}_2$  pour obtenir un matériau dont la capacité initiale est du même ordre que celle de  $\text{LiNiO}_2$  mais dont les performances à régime rapide ou à haute température sont améliorées. Les caractéristiques de cyclage en régime rapide sont améliorées d'une part par substitution d'une partie du nickel par Mg, Ca, Sr, ou Ba, ou d'autre part par substitution par Al ou Cr d'une quantité inférieure à 10% du Ni. Des améliorations sont aussi observées avec une combinaison de Al, Mg, B et Co. Toutefois ce matériau présente une stabilité thermique insuffisante pour assurer la sécurité de l'utilisateur.
- [0005] La présente invention a pour but de proposer une matière active cathodique, obtenue par substitution d'une partie du nickel de  $\text{LiNiO}_2$ , possédant à la fois une capacité initiale élevée et une bonne stabilité en cyclage, et qui garantisse la sécurité de l'utilisateur.
- [0006] L'objet de la présente invention est une matière active cathodique pour générateur électrochimique au lithium qui est un oxyde de nickel et de lithium dans lequel une partie du nickel a été substitué par trois éléments, caractérisé en ce que ladite matière active a une structure cristalline monoclinique et une formule générale qui est la suivante :



30

avec :

$$0,05 \leq L \leq 1,03$$

$$0,05 \leq C \leq 10,20$$

$$0,11 \leq A \leq 0,20$$

$$0,01 \leq M \leq 0,05 \text{ et}$$

$$C/A \geq 0,60$$

[0007] Selon une forme d'exécution préférentielle de la présente invention, la matière active a une formule générale dans laquelle  $A = 0,14 \pm 0,03$  et  $C = 0,15 \pm 0,05$ .

[0008] Le diagramme de diffraction des rayons X de la matière active est réalisé dans les conditions suivantes:

40

tension du tube	40 kV
courant de tube	30 mA
vitesse de balayage	0,15 degré/mn
raie $K\alpha_1$ du cuivre	0,154056 nm

45

[0009] De préférence, le rapport des intensités de la raie [003] à la raie [104] du diagramme de diffraction des rayons X de la matière active est au moins égal à 1,45. Pour des rapports inférieurs à cette valeur, la capacité de la matière active est moindre. De préférence encore ce rapport est au moins égal à 2,0.

[0010] La structure cristalline de la matière active selon l'invention est déformée par la substitution, et diffère de la structure de  $\text{LiNiO}_2$  donnée par la référence JCPDS 9-0063 ("Joint Committee on Powder Diffraction"). Par exemple pour une matière active selon l'invention de formule  $\text{Li}_{1,00} \text{Ni}_{0,72} \text{Co}_{0,10} \text{Al}_{0,15} \text{Mg}_{0,03} \text{O}_2$ , la structure monoclinique a pour paramètres de maille  $a = 0,496 \text{ nm}$ ,  $b = 0,286 \text{ nm}$ ,  $c = 0,502 \text{ nm}$  et  $\beta = 109,28^\circ$ .

[0011] La présente invention a aussi pour objet un procédé pour la fabrication de la matière électrochimiquement active définie précédemment comprenant une étape de traitement thermique à une température au moins égale à 750°C, de préférence comprise entre 750 et 800°C, pendant une durée au moins égale à 10 heures, de préférence de 15 à 25 heures, suivi d'un refroidissement lent à une vitesse au plus élevée à 1°C/mn comprenant un palier intermédiaire à une température comprise entre 600 et 700°C.

[0012] La présente invention a également pour objet une électrode positive de générateur électrochimique rechargeable au lithium contenant une matière active cathodique telle que décrite précédemment, comprenant en outre un liant fluoré et un matériau conducteur.

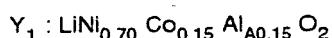
[0013] La présente invention a encore pour objet un générateur électrochimique rechargeable au lithium, contenant au moins une électrode négative et au moins une électrode positive analogue à celle mentionnée précédemment, dans lequel la matière active anodique est un matériau carboné susceptible d'insérer du lithium dans sa structure choisi parmi le graphite, le coke, le noir de carbone et le carbone vitreux.

[0014] D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront au cours des exemples suivants de réalisation, donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif, et dans le dessin annexé sur lequel :

- la figure 1 est une coupe schématique éclatée d'un générateur électrochimique de type bouton comprenant l'électrode positive contenant la matière active selon l'invention,
- la figure 2 est le diagramme de diffraction des rayons X pour une matière active cathodique  $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$  de l'art antérieur, l'angle  $2\theta$  est donné en abscisse et l'intensité I relative des pics est en ordonnée,
- la figure 3 est analogue à la figure 2 pour une matière active cathodique  $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$  de l'art antérieur,
- la figure 4 est analogue à la figure 2 pour une matière active cathodique  $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.09}\text{Mg}_{0.12}\text{O}_2$  de l'art antérieur,
- la figure 5 est analogue à la figure 2 pour une matière active cathodique  $\text{LiNi}_{0.72}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.15}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$  selon l'invention,
- la figure 6 représente l'évolution de la capacité déchargée C en mAh/g en fonction du nombre de cycles N lors d'un cyclage à 60°C d'une matière active cathodique  $\text{LiNi}_{0.72}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.15}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$  selon l'invention.

#### EXEMPLE 1 :

[0015] On prépare les matières actives  $X_1$  et  $Y_1$  selon l'art antérieur de formule respective :



[0016] Les matières actives  $X_1$  et  $Y_1$  sont fabriquées de la manière décrite dans le document EP-0 782 206 à partir du mélange des hydroxydes  $\beta\text{-Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{OH})_2$  synthétisé par co-précipitation,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  et  $\text{LiOH}$ . Le mélange est traité 40 heures à 720°C en présence d'oxygène.

[0017] La synthèse de l'hydroxyde mixte  $\beta\text{-Ni}_{1-x}\text{CO}_x(\text{OH})_2$  met habituellement en œuvre des sels métalliques, tels que des sulfates, dont il est impossible de se débarrasser totalement et qui consomment du lithium. Dans le cas de l'emploi de sulfates pour obtenir cet hydroxyde, le diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon  $X_1$  (figure 2) montre la présence de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  représenté par un pic supplémentaire 20 vers  $2\theta = 22$ . En outre le rapport des intensités de la raie [003], située à environ  $2\theta=18$ , à la raie [104], situé à environ  $2\theta=45$ , sur le diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon  $X_1$  est bien inférieur à 1,45.

[0018] Sur le diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon  $Y_1$ , contenant plus d'aluminium, un épaulement 30, 31 à la base des pics principaux montre que l'aluminium est réparti de manière inhomogène (figure 3).

#### EXEMPLE 2 :

[0019] On prépare une matière active  $Z_1$  selon l'art antérieur de formule :

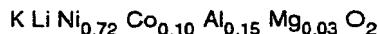
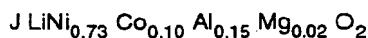


[0020] La matière active  $Z_1$  est fabriquée de la manière décrite dans le document EP-0 744 780 à partir du mélange de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  et  $\text{LiNO}_3$  dans un rapport Li/autres éléments de 1,05. Le mélange est traité à 650°C sous un balayage d'oxygène.

[0021] Sur le diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon  $Z_1$ , un dédoublement 40 à 44 des pics principaux montre que l'aluminium et le cobalt sont répartis de manière inhomogène (figure 4).

## EXEMPLE 3 :

[0022] On prépare des matières actives J et K selon la présente invention de formule respective :



10 [0023] Les matières actives J et K sont fabriquées à partir d'un mélange en quantité stoechiométrique de nitrate de nickel, de cobalt, d'aluminium et de magnésium en solution dans de l'eau distillée. L'hydroxyde de lithium en solution dans une solution d'ammoniaque est ajouté au mélange. Les solvants sont évaporés et le produit obtenu est séché sous vide à 120°C pendant 15 heures. Le produit sec est ensuite soumis à un traitement thermique à une température de 750°C en présence d'oxygène pendant une durée de 20 heures, suivi d'un refroidissement lent à 1°C/mn avec un palier intermédiaire à 650°C.

15 [0024] Le diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon K est donné sur la figure 5. On n'observe ni trace de polluant, ni épaulement ou dédoublement des raies. Les éléments constituant la matière active sont répartis de manière homogène. L'échantillon K a une structure monoclinique avec les paramètres de maille suivants : a = 0,496nm, b = 0,286nm, c = 0,502nm et β = 109,28°.

20 [0025] Le rapport des intensités de la raie [003] 51, située à environ 2θ=18, à la raie [104] 52, situé à environ 2θ=45, sur le diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon K est égal à 2,0.

## EXEMPLE 4 :

25 [0026] A titre de comparaison, on prépare les matières actives X<sub>2</sub> et Y<sub>2</sub> de mêmes formules que X<sub>1</sub> et Y<sub>1</sub> respectivement. La fabrication des matières actives X<sub>2</sub> et Y<sub>2</sub> est analogue à celle décrite dans l'exemple 3, à l'exception du fait qu'on ne met pas de nitrate de magnésium.

## EXEMPLE 5 :

[0027] A titre de comparaison, on prépare une matière active Z<sub>2</sub> de même formule que Z<sub>1</sub>. La fabrication de la matière active Z<sub>2</sub> est analogue à celle décrite dans l'exemple 3.

30 [0028] L'évaluation électrochimique de chaque échantillon de matière active cathodique nécessite la fabrication d'une électrode positive. On réalise un mélange comprenant 75% en poids de matière électrochimiquement active en poudre dont 95% des particules ont une taille au moins égale à 3µm, 15% en poids de matériau conducteur composé de noir de carbone et de graphite et 10% en poids d'un liant qui est le polytétrafluoroéthylène (PTFE). En ajoutant de l'éthanol, on obtient une pâte qui est étalée sur un support inerté sous forme d'une feuille. Un disque de 12mm de diamètre découpé dans la feuille, est incrusté dans une grille en aluminium servant de collecteur de courant et séché.

35 [0029] On obtient une électrode positive qui est utilisée pour assembler un générateur électrochimique 1 rechargeable au lithium de type bouton tel que représenté sur la figure 1. L'électrode positive 2 est déposée dans la coupelle 3 du générateur. Le séparateur 4 est constitué de deux feuilles de polypropylène microporeux, de référence commerciale "CELGARD 2400", encadrant un feutre de polypropylène de la marque "VILEDON" servant de réservoir d'électrolyte. L'électrode négative 5 est une pastille de lithium métallique de 15mm de diamètre. Une cale en inox 6 assure la reprise 40 du courant et un ressort 7 maintient le contact entre les différents éléments du générateur 1.

45 [0030] L'ensemble est imprégné d'un électrolyte qui est une solution d'un sel de lithium dans un solvant non-aqueux. Le solvant non-aqueux se compose de 20% en poids de carbonate de propylène (PC), 20% en poids de carbonate d'éthylène (EC) et de 60% en poids de carbonate de diméthyle (DMC) dans lequel est dissous de l'hexafluorophosphate de lithium LiPF<sub>6</sub> à la concentration de 1M. Après introduction de l'électrolyte, le générateur 1 est fermé de manière 50 étanche avec un couvercle 8 par l'intermédiaire d'un joint 9.

55 [0031] Après deux cycles de charge/décharge à température ambiante, la stabilité thermique de la matière active est évaluée par le test dit "D.S.C." (Differential Scanning Calorimetry) qui est une technique déterminant la variation du flux thermique dans un échantillon soumis à une programmation en température. Lorsqu'un matériau est chauffé ou refroidi, sa structure évolue et les transformations se réalisent avec échange de chaleur. L'analyse D.S.C. renseigne sur la température de transformation (pic endothermique ou exothermique) et sur l'énergie thermique requise pour la transformation (surface du pic).

[0032] Dans le cas présent, ces mesures permettent d'évaluer la stabilité thermique de la matière active. On effectue d'abord un cyclage à température ambiante (20°C) :

- charge à 0,05lc jusqu'à une tension d'arrêt de 4,1V,
- décharge à 0,05lc jusqu'à une tension d'arrêt de 3V,
- recharge à 0,05lc jusqu'à une tension d'arrêt de 4,1V.

5 [0033] On effectue alors une charge complémentaire jusqu'à une tension égale à Vr qui est la tension maximale mesurée par rapport au lithium à partir de laquelle les réactions qui se produisent deviennent violentes. Puis on prélève 3mg de matière active à l'état chargé sur une électrode positive imprégnée d'électrolyte. L'échantillon de matière active est chauffé de 20°C à 500°C à une vitesse de 10°C/mn sous argon.

10 [0034] Le test de cyclage électrochimique à température ambiante (20°C) est réalisé dans les conditions suivantes, où lc est le courant théorique nécessaire pour décharger la capacité nominale d'un accumulateur en 1 heure :

- charge à 0,05lc jusqu'à une tension d'arrêt de 4,1V,
- décharge à 0,05lc jusqu'à une tension d'arrêt de 3V.

15 [0035] La capacité chargée Cc au premier cycle et la capacité déchargée Cd au deuxième cycle à température ambiante sont mesurées.

[0036] La mesure de la capacité réversible à température élevée est réalisée dans les conditions suivantes. On effectue d'abord deux cycles à température ambiante (20°C) dans les conditions ci-dessus ; puis on réalise deux cycles à 60°C dans les conditions suivantes :

- 20
- charge à 0,1lc jusqu'à une tension d'arrêt de 4,1V,
  - décharge à 0,2lc jusqu'à une tension d'arrêt de 3V.

[0037] La capacité déchargée Cd au deuxième cycle à température élevée est mesurée. Les résultats de l'évaluation sont donnés dans le tableau ci-dessous.

[0038] Dans les résultats de l'analyse D.S.C., Vr est la tension maximale mesurée par rapport au lithium à partir de laquelle les réactions qui se produisent deviennent violentes, et Tp est la température en °C à laquelle se produit une réaction violente lorsque la matière active a été chargée jusqu'à une tension de 4,2V, Tp représente la limite de stabilité thermique du matériau.

30 [0039] Dans les résultats de cyclage, Cc est la capacité chargée au premier cycle en mAh/g, Cd est la capacité déchargée au deuxième cycle en mAh/g, et P est la perte de capacité en cyclage à 60°C en % par cycle sur 24 cycles.

TABLEAU

	Vr	Tp	Cc à 20°C	Cd à 20°C	Cd à 60°C	P	
35	X <sub>1</sub>	4,2	250	150	110	130	0,61
	Y <sub>1</sub>	4,2	260	145	105	130	0,58
	Z <sub>1</sub>	4,1	260	-	-	-	-
40	J	> 4,5	300	172	127	135	0,12
	K	> 4,5	300	170	127	140	0,04
45	X <sub>2</sub>	> 4,5	280	175	130	140	0,30
	Y <sub>2</sub>	> 4,5	290	175	135	145	0,20
	Z <sub>2</sub>	4,3	290	-	-	-	-

50 [0040] Les résultats du test D.S.C. montrent que les échantillons X<sub>1</sub>, Y<sub>1</sub> et Z<sub>1</sub> selon l'art antérieur présentent une stabilité thermique insuffisante. En outre pour l'échantillon Z<sub>1</sub> les réactions deviennent violentes à une tension qui est susceptible d'être atteinte au cours du fonctionnement.

[0041] Lorsqu'ils sont obtenus par le procédé selon la présente invention, les échantillons X<sub>2</sub> et Y<sub>2</sub> ont des résultats au test D.S.C. qui sont acceptables. L'échantillon Z<sub>2</sub> présente un comportement encore insuffisant vis-à-vis de la sécurité.

55 [0042] L'évaluation électrochimique montre que les échantillons J et K selon l'invention possèdent à la fois une capacité plus élevée et une meilleure stabilité en cyclage que les échantillons X<sub>1</sub> et Y<sub>1</sub> de l'art antérieur. Les échantillons X<sub>2</sub> et Y<sub>2</sub> obtenus par le procédé selon la présente invention présentent des performances améliorées mais leur stabilité en cyclage est moindre que celle des échantillons J et K selon l'invention.

[0043] L'exceptionnelle stabilité, même à 60°C, de la capacité de l'échantillon K est visible sur la courbe 60 de la

figure 6.

### Revendications

5

1. Matière active cathodique pour générateur électrochimique rechargeable au lithium qui est un oxyde de nickel lithié substitué par trois éléments comprenant au moins le cobalt et l'aluminium, caractérisé en ce que ladite matière a une structure cristalline monoclinique et une formule générale qui est la suivante :

10



avec :

$$0,05 \leq L \leq 1,03$$

15

$$0,05 \leq C \leq 0,20$$

$$0,11 \leq A \leq 0,20$$

$$0,01 \leq M \leq 0,05$$

et

$$C/A \geq 0,60$$

20

2. Matière selon la revendication 1, ayant une formule générale dans laquelle  $A = 0,14 \pm 0,03$  et  $C = 0,15 \pm 0,05$ .
3. Matière selon l'une des revendications 1 et 2, dans laquelle le rapport des intensités de la raie [003] à la raie [104] du diagramme de diffraction des rayons X est au moins égal à 1,45.
4. Matière selon la revendication 3, dans laquelle ledit rapport est au moins égal à 2,0.
5. Matière selon l'une des revendications précédentes, de formule générale  $\text{Li Ni}_{0,72} \text{Co}_{0,10} \text{Al}_{0,15} \text{Mg}_{0,03} \text{O}_2$ , dans laquelle ladite structure monoclinique a pour paramètres de maille :  $a = 0,496\text{nm}$ ,  $b = 0,286\text{nm}$ ,  $c = 0,502\text{nm}$  et  $\beta = 109,28^\circ$ .
6. Matière selon l'une des revendications précédentes, sous la forme d'une poudre dont 95% des particules ont une taille au moins égale à  $3\mu\text{m}$ .
7. Procédé de fabrication d'une matière active cathodique selon l'une des revendications précédentes, comprenant une étape de traitement thermique à une température au moins égale à  $750^\circ\text{C}$  pendant une durée au moins égale à 10 heures, suivi d'un refroidissement lent à une vitesse au plus égale à  $1^\circ\text{C}/\text{mn}$  comprenant un palier intermédiaire à une température comprise entre  $600$  et  $700^\circ\text{C}$ .
8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel ledit traitement thermique est effectué à une température comprise entre  $750$  et  $800^\circ\text{C}$ .
9. Procédé selon la revendication 7, dans lequel la durée dudit traitement thermique est comprise entre 15 et 25 heures.
- 45 10. Électrode positive de générateur électrochimique rechargeable au lithium contenant une matière active cathodique selon l'une des revendications 1 à 6, comprenant en outre un liant fluoré et un matériau conducteur.
- 50 11. Générateur électrochimique rechargeable au lithium contenant au moins une électrode négative et au moins une électrode positive selon la revendication 10, dans lequel la matière active anodique est un matériau carboné susceptible d'insérer du lithium dans sa structure choisi parmi le graphite, le coke, le noir de carbone et le carbone vitreux.

55

FIG. 1

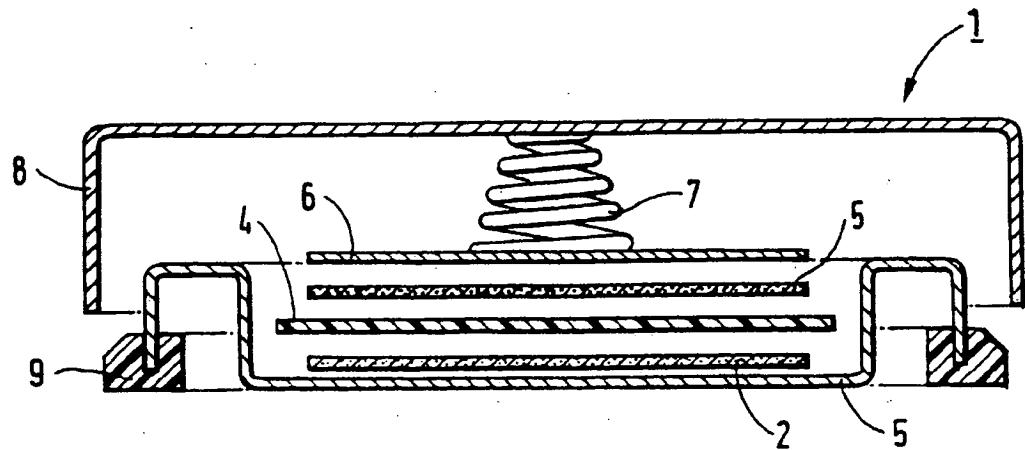


FIG. 2

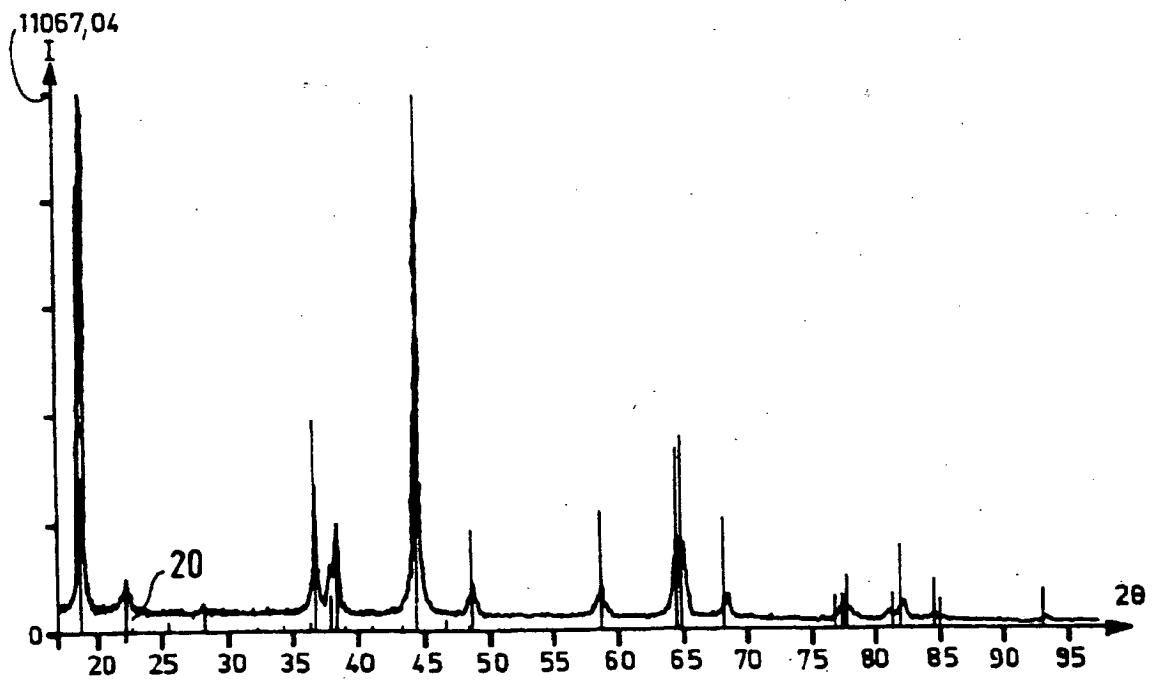


FIG. 3

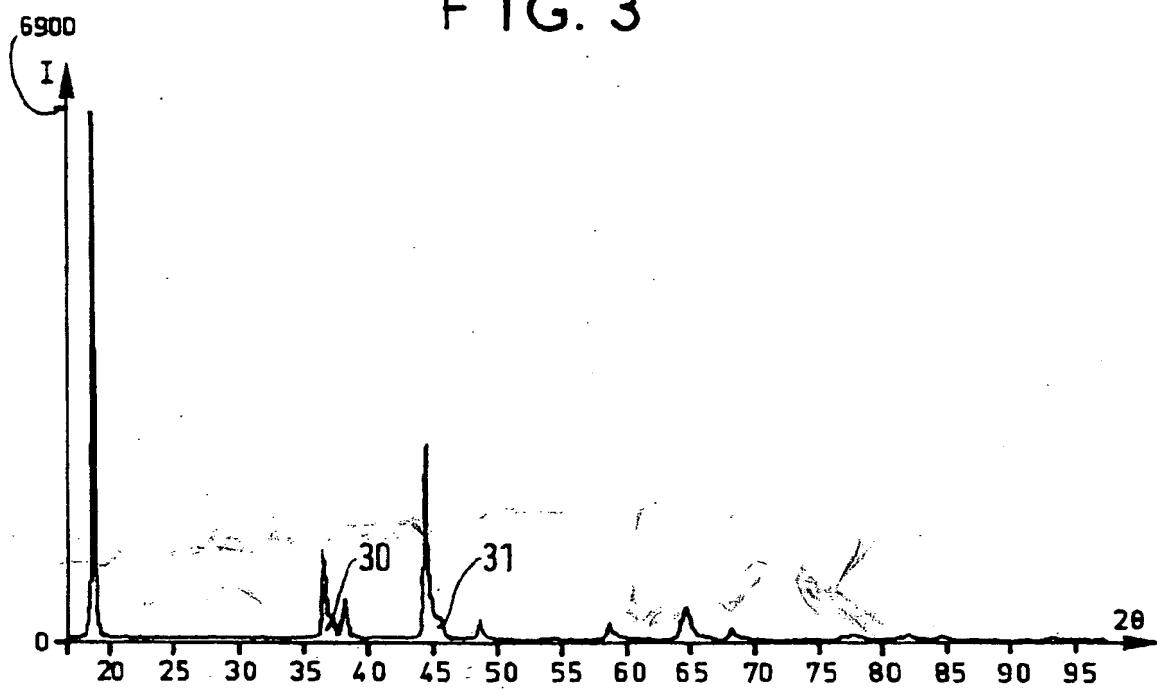
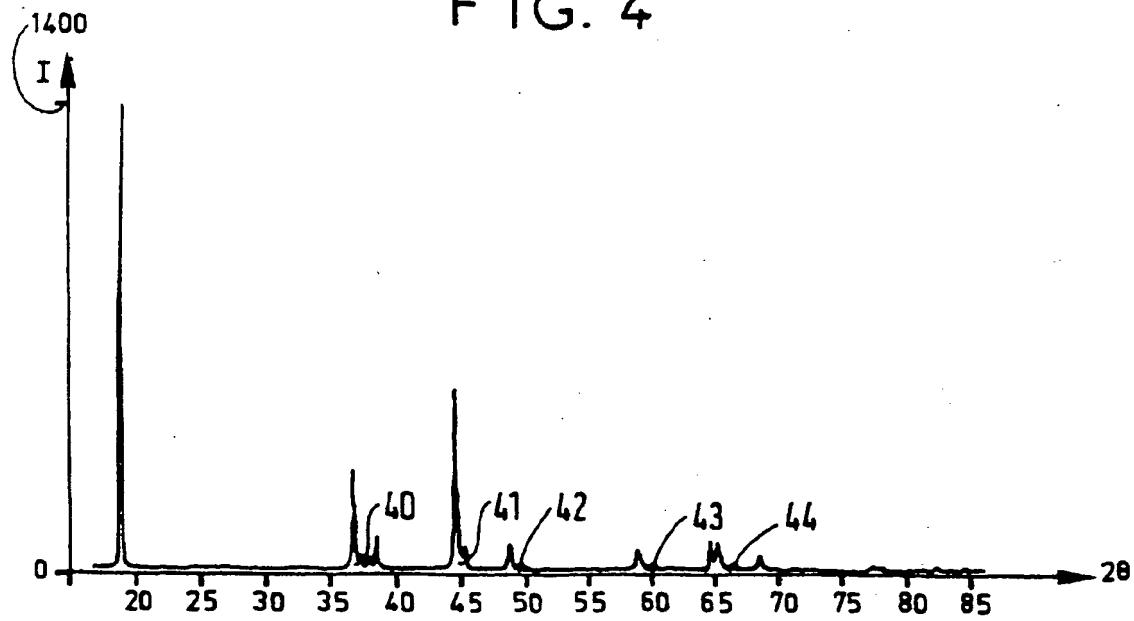


FIG. 4



67140,64

FIG. 5

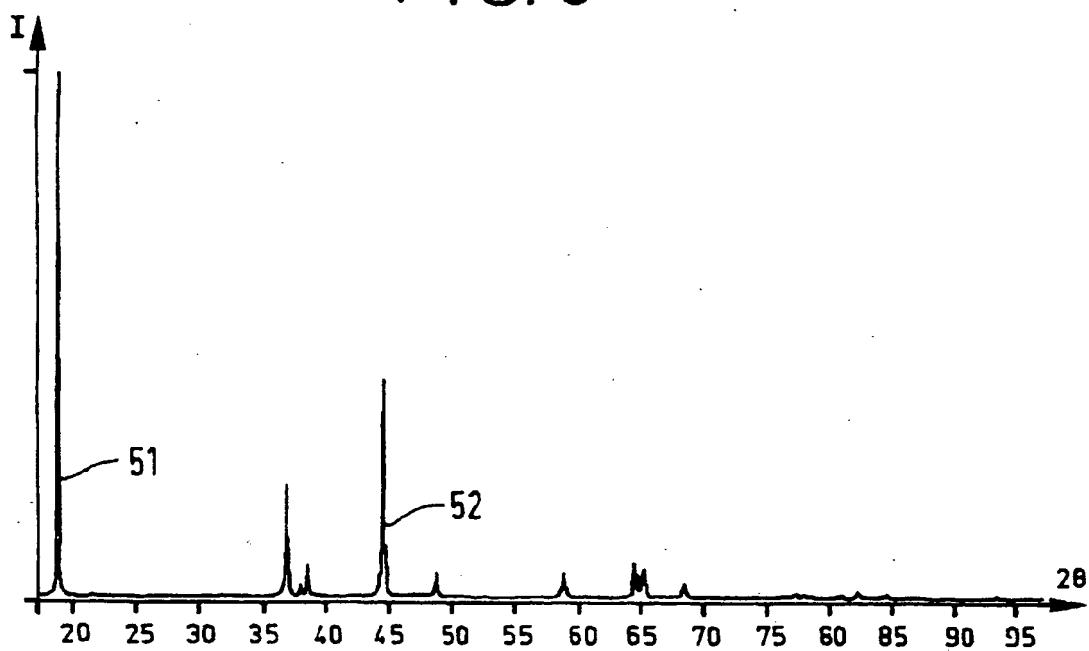
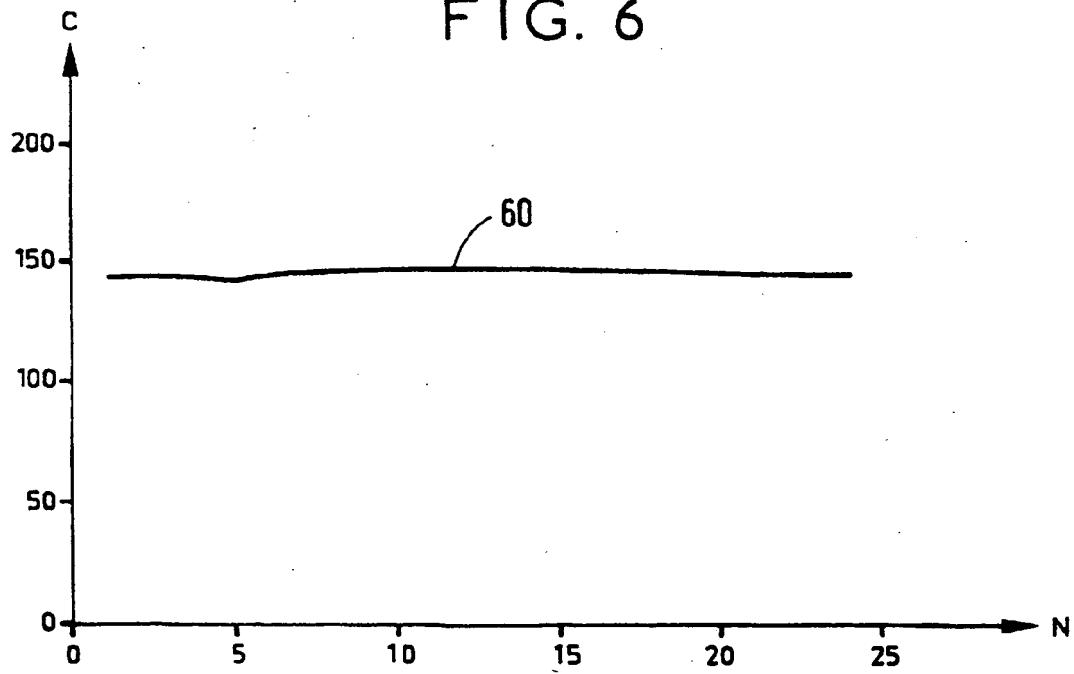


FIG. 6





Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 99 40 2287

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
D,A	EP 0 744 780 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 27 novembre 1996 (1996-11-27) * revendication 3: exemple 1; tableau 9 *	1,7	H01M4/48 H01M4/52
DOMAINE(S) TECHNIQUE(S) RECHERCHE(S) (Int.Cl.7)			
H01M			
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
LA HAYE	12 janvier 2000	Andrews, M	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul	T : théorie ou principe à la base de l'invention		
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après celle date		
A : amère-plan technologique	D : cité dans la demande		
O : divulgation non écrite	L : cité pour d'autres raisons		
P : document intercalaire	& : membre de la même famille, document correspondant		

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 99 40 2287

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Cesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

12-01-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0744780 A	27-11-1996	JP 9274917 A JP 9092285 A US 5631105 A	21-10-1997 04-04-1997 20-05-1997
<hr/>			

EPO FORM PR460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets. No.12/82